

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-137487

(43)Date of publication of application : 15.08.1983

---

(51)Int.Cl.

C02F 1/44  
B01D 13/00  
// D21C 11/00

---

(21)Application number : 57-018014

(71)Applicant : NITTO ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 06.02.1982

(72)Inventor : IKEHATA HISASHI  
OCHIUMI TSUKASA  
KURODA TOSHIICHI  
NAKAGOME KEISUKE

---

### (54) TREATMENT OF PULP MILL WASTE LIQUOR

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To efficiently regenerate the separating power of a semipermeable membrane, by treating the semipermeable membrane composed of a polymer whose membrane separating power has been lowered at a temperature above 55°C using an aqueous solution of pH above 10 containing a surfactant and oxidizing substance.

**CONSTITUTION:** An aqueous solution for washing a membrane containing 0.001W 10wt% one or more of anionic, amphoteric and nonionic surfactants and 0.001W 5mol/l oxidizing substance such as chlorine, hypochlorous acid, perchloric acid or hydrogen peroxide is prepared. As an alkaline pulp mill waste liquor is treated with a semipermeable membrane composed of a polymer selected from polysulfone, sulfonated polysulfone, polyether sulfone, etc., the separating power of the semipermeable membrane is lowered. The semipermeable membrane whose membrane separating power has been lowered is treated under the condition of pH above 10 and a temperature above 55°C using said aqueous solution for washing the membrane to regenerate the membrane separating power.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

**BEST AVAILABLE COPY**

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—137487

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 02 F 1/44  
B 01 D 13/00  
// D 21 C 11/00

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

7305—4D  
7305—4D  
7921—4L

⑭ 公開 昭和58年(1983)8月15日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ パルプ排液の処理方法

⑯ 特 願 昭57—18014

⑰ 出 願 昭57(1982)2月6日

⑱ 発 明 者 池端永

茨木市下穂積1丁目1番2号日

東電気工業株式会社内

⑱ 発 明 者 落海司

茨木市下穂積1丁目1番2号日

東電気工業株式会社内

⑱ 発 明 者 黒田敏一

茨木市下穂積1丁目1番2号日

東電気工業株式会社内

⑱ 発 明 者 中込敬祐

茨木市下穂積1丁目1番2号日

東電気工業株式会社内

⑲ 出 願 人 日東電気工業株式会社

茨木市下穂積1丁目1番2号

⑲ 代 理 人 弁理士 牧野逸郎

明 細 書

1. 発明の名称

パルプ排液の処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) アルカリ性パルプ排液をポリスルホン、スルホン化ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル及び塩素化ポリ塩化ビニルから選ばれる重合体からなる半透膜により処理する方法において、膜分離特性が低下した上記半透膜を界面活性剤と酸化性物質とを含有する水溶液により pH が 10 以上、温度が 55℃ 以上の条件で処理して、膜分離特性を回復させることを特徴とするパルプ排液の処理方法。

(2) 酸化性物質が次亜塩素酸塩又は過酸化水素であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載のパルプ排液の処理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はパルプ排液の処理方法に関する。

パルプの製紙工場から生じる排水には多量のリ

グニンが含まれ、黒液のような濃厚排液は凝縮、燃焼処理され、一方、漂白排液のような希薄排液は一般に凝集沈殿や生物処理がなされている。しかし、凝集沈殿や生物処理によれば大量のスラッジが生じ、その脱水、焼却には多量の薬品とエネルギーを要し、処理費用が高価である。このため、比較的希薄なパルプ排液を膜処理することが提案されているが、前記したようにパルプ排液はリグニンを含有するため、膜表面にゲル層を形成したり、或いは膜が目詰まりを起こしたりしやすく、この結果、膜処理の間における膜の透過性能の低下が著しい。特に、アルカリ性パルプ排液に用いる膜には、耐アルカリ性が要求されると共に、パルプ排液が高温で排出されるので耐熱性も要求され、従って、疎水性重合体からなる半透膜が多く用いられるが、しかし、ポリスルホン等に代表されるこのような疎水性重合体膜は、特にリグニン等の溶質が膜面に吸着しやすく、しかも、一旦膜面を汚染したこのような有機性物質は、従来知られている方法によっては容易にこれを除去するこ

とができない。

本発明は上記した問題を解決するためになされたものであって、リグニンを含むアルカリ性パルプ排液の処理において、膜汚染により低下した膜分離特性、特に透水速度を回復させる方法を提供することを目的とする。

本発明は、アルカリ性パルプ排液をポリスルホン、スルホン化ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル及び塩素化ポリ塩化ビニルから選ばれた重合体からなる半透膜により処理する方法において、膜分離特性が低下した上記半透膜を界面活性剤と酸化性物質とを含有する水溶液により pH が 10 以上、温度が 55℃ 以上の条件で処理して、膜分離特性を回復させることを特徴とする。

本発明において、アルカリ性パルプ排液は黒液、ウオッシャー排液、スクリーン排液、晒パルプアルカリ処理排液等を含み、その pH は通常、8 以上であって、リグニンを主成分とする種々の溶質を含有している。しかも、アルカリ性パルプ排液

(3)

鉄部の腐蝕性を有することか好ましい。

本発明において好ましく用いられるアニオン性界面活性剤は一般式



(但し、 $R^1$  は炭素数 8 ～ 40 の脂肪族、脂環族又は芳香族炭化水素基を、 $A^-$  は  $-OOO^-$ 、 $-OSO_3^-$ 、 $-SO_3^-$  及び  $-PO_3^-$  から選ばれる陰イオン基を、また、 $M^+$  は陽イオンを示す。) で表わされ、ここに  $R^1$  はエステル基、エーテル基、アミド基、水酸基等を有していてもよく、 $M^+$  は具体的には  $Na^+$ 、 $Li^+$  等のアルカリ金属イオンやアンモニウムイオン等である。このようなアニオン性界面活性剤の好ましい具体例としては  $RCOONa$  ( $R$  は炭素数 8 ～ 18 の脂肪族炭化水素基)、 $RSO_3Na$  ( $R$  は同上)、 $RO(CH_2CH_2O)_nSO_3Na$  ( $R$  は炭素数 8 ～ 18 の脂肪族炭化水素基、 $n$  は 1 ～ 6 の整数)、



(5)

は高温で排出されることも多いので、用いる半透膜は耐アルカリ性と共に耐熱性を有することを要し、従って、ポリスルホン、スルホン化ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、塩素化ポリ塩化ビニル等の疎水性重合体からなる半透膜が好ましく用いられる。特に、ポリスルホン又はポリエーテルスルホンからなる半透膜が好ましい。

また、用いる半透膜は大量のパルプ排液を実用的な速度で処理し得るように、純水透水量が 0.25  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{kg}/\text{cm}^2$  以上、好ましくは 1.0  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{kg}/\text{cm}^2$  以上であり、タンパク質に対する分画分子量が 4000 ～ 100000、好ましくは 5000 ～ 25000 である。尚、上記分画分子量は限外透過率が 95 % の除去率を有するタンパク質の最小の分子量として定義される値である。

本発明において用いる界面活性剤はアニオン性界面活性剤、両性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤から選ばれる少なくとも一種であり、100 重量部の 55℃ の水に対して少なくとも 0.001 重

(4)



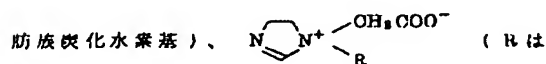
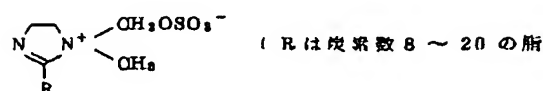
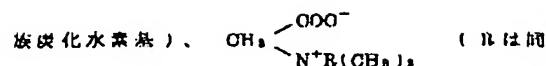
脂肪族炭化水素基)、 $(RO)_2PONa$  ( $R$  は炭素数 5 ～ 18 の脂肪族炭化水素基) 等を挙げることができる。

また、本発明において好ましく用いられる両性界面活性剤は一般式



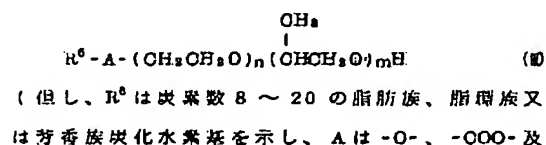
(但し、 $Y^-$  は  $-OOO^-$ 、又は  $-OSO_3^-$  を示し、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  の一つは炭素数 8 ～ 20 の脂肪族、脂環族又は芳香族炭化水素基を示し、他は水素又は炭素数 1 ～ 8 の脂肪族、脂環族又は芳香族炭化水素基を示す。) で表わされ、ここに上記いずれの炭化水素基もエステル基、エーテル基、アミド基、水酸基、カルボキシル基等を含有していてもよい。このような両性界面活性剤の好ましい具体例として

(6)



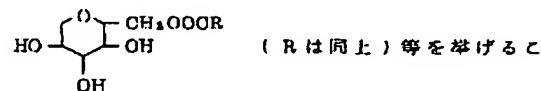
同上)等を挙げることができる。

本発明において好ましく用いられるノニオン性界面活性剤は、一般式



(7)

環状)、 $\text{O}_2\text{H}_3\text{-O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}$  (nは同上)、 $\text{ROOO(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}$  (Rは炭素数12～18の脂肪族炭酸化水素基、nは同上)、



等を挙げること

ができる。

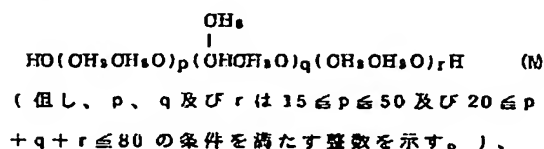
本発明においては、膜洗浄用水溶液における界面活性剤の濃度は通常0.001～10重量%、好ましくは0.1～5重量%である。濃度が小さすぎると、膜分離特性の回復効果に乏しく、濃度が10重量%を超えて用いても、上記範囲での効果と実質的に変わらないので経済的でないからである。

本発明において用いる酸化性物質としては具体的には塩素、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、二酸化塩素、過酸化水素、オゾン、及び過酢酸、過プロピオン酸等の有機過酸やこれらの塩が挙げられるが、好ましくは次亜塩素酸ナトリウム及び過酸化水素が用いられる。膜洗浄用水溶液における酸化性物質の濃度は膜の汚染状況によ

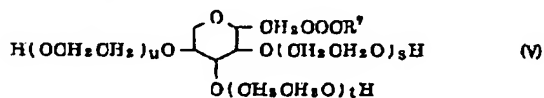
(9)

び-OONH-から選ばれる二価有機基を示し、n及びmは $2 \leq n \leq 30$ 、 $0 \leq m < 28$ 及び $4 \leq n+m \leq 30$ の条件を満たす整数を示す。)、

一般式



又は一般式



(但し、 $\text{R}^b$ は炭素数8～20の脂肪族、脂環族又は芳香族炭酸化水素基を示し、s、t及びuはそれぞれ独立に0～5の整数を示す。)、

で表わされ、これらノニオン性界面活性剤の好ましい具体例としては



(8)

って適宜に選ばれるが、通常、0.001～5モル/l、好ましくは0.01～3モル/lである。特に本発明において好ましく用い得る次亜塩素酸ナトリウムの場合、有効塩素濃度では5～10000ppm、好ましくは100～2000ppmである。

本発明において、上記のように界面活性剤と酸化性物質とを含有する洗浄用水溶液により、膜分離特性、特に透水速度の低下した半透膜を洗浄処理するに際して、pHは10以上、温度は55℃以上とされる。処理pHが高い程、特にリグニンの溶解性が増すため、リグニンを主成分とする膜汚染物質の除去が効果的になるので好ましいが、実用上、最適には10.5～13である。処理pHが10より小さいときは膜分離特性が殆ど回復しない。pH調整のためのアルカリとしては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等が好ましく用いられるが、これらに限定されるものではない。また、処理温度も高い程、膜汚染物質の溶解性が増し、除去されやすい。好ましくは60～100℃である。

半透膜の処理は、具体的には、例えば膜をモジュールから取りはずして洗浄用水溶液に浸漬したり、別にモジュールに取りつけて洗浄用水溶液を循環通液すればよい。また、パルプ排液処理モジュールに直接洗浄用水溶液を循環通液してもよい。処理時間は膜汚染の程度によっても異なるが、通常、5分以上であり、好ましくは10分乃至24時間である。

尚、本発明の方法は半透膜の形状を問わず、平膜、中空糸膜、スパイラル状膜に適用し得ることはいうまでもなく、また、洗浄用水溶液は必要に応じてエチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、ポリリン酸ナトリウム、ケイ酸ソーダ等のビルダー（洗浄助剤）を含有していてもよい。

本発明の方法は、以上のようにアルカリ性パルプ排液の膜処理において、膜の分離特性が低下したとき、界面活性剤と酸化性物質とを含有する水溶液により、高 pH 且つ高温でその膜を処理することにより、膜分離特性を回復させるので、膜特性を良好に維持しつつ、パルプ排液を処理するこ

とができる。

以下に本発明の実施例を挙げる。尚、実施例において、洗浄回復率(%)は、透水量の低下した半透膜を洗浄用水溶液で処理したとき、

$$\frac{\text{洗浄後の透水量}-\text{洗浄前の透水量}}{\text{使用当初の透水量}-\text{洗浄前の透水量}} \times 100$$

で定義される値である。

#### 実施例 1～3

クラフトパルプ晒アルカリ排液 (OOD 2300 ㎎/ℓ、pH 11.0) をポリスルホン半透膜を備えた 1/2 インチ径管状膜モジュール (日東電気工業製 NTU-3508、膜面積 2.3 ㎡) に運転圧力 8 kg/cm<sup>2</sup>、流速 2.6 m/秒、温度約 50℃、濃縮倍率 20 倍の条件下で 300 時間にわたって連続して循環供給し、膜処理を行なった。用いた半透膜の透水量は、温度 25℃、圧力 2 kg/cm<sup>2</sup> の通水条件下、水を適じて使用当初 200 ℓ/㎡・時であったものが、上記運転後には 50 ℓ/㎡・時に低下した。

この透水量の低下した半透膜をモジュールから取りはずして、別の小型モジュールに取りつけ、

(11)

(12)

ネオゲン R (第一工業製薬(株)アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ) を 0.5 重量% と、第 1 表に示す濃度の次亜塩素酸ナトリウムとを含有する pH 12.5 の水溶液を第 1 表に示す温度、圧力 2 kg/cm<sup>2</sup> で 2 時間循環通液して、膜を洗浄した。洗浄後、温度 25℃、圧力 2 kg/cm<sup>2</sup> で水を膜モジュールに供給し、透水量から洗浄回復率を求めた。結果を第 1 表に示す。比較のために、次亜塩素酸ナトリウムを含まないほかは上記と同じ洗浄液で膜を洗浄し、洗浄回復率を測定した。結果を併せて第 1 表に示すように、界面活性剤のみの水溶液による洗浄で

は洗浄回復率が非常に小さい。

#### 実施例 4～6

前記実施例と同様に透水量が低下したポリスルホン半透膜を小型モジュールに取付け、ネオゲン R 0.5 重量% と次亜塩素酸ナトリウム (有効塩素濃度 500 ppm) を含有する pH 12.5 の洗浄用水溶液により、圧力 2 kg/cm<sup>2</sup>、第 2 表に示す温度で 2 時間循環通液して膜を洗浄した。洗浄回復率を第 2 表に示す。比較のために、低温で洗浄した結果を併せて示すが、低温では洗浄回復率が著しく小さい。

第 1 表

	次亜塩素酸ナトリウム有効塩素濃度 (ppm)	透水量 (ℓ/㎡・時)		洗浄回復率 (%)
		洗浄前	洗浄後	
実施例 1	1000	50	196	97.3
2	500	50	195	96.7
3	250	50	190	93.3
比較例 1	0	50	150	66.7

(13)

第 2 表

	洗浄温度 (℃)	透水量 (ℓ/㎡・時)		洗浄回復率 (%)
		洗浄前	洗浄後	
実施例 4	70	50	200	100
5	60	50	195	96.7
6	55	50	170	80.0
比較例 2	45	50	150	66.7
3	35	50	120	46.7

(14)

## 実施例 7 ~ 9

前記実施例と同様に透水量の低下したポリスルホン半透膜を小型モジュールに取付け、全炭酸チャエ（プロクター・アンド・ギャンブル・サンホーム社、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムを主体とする洗剤）0.5 重量%と、次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度 500 ppm）を含有し、温度 60℃、第 3 表に示す pH を有する洗浄液により、圧力 2 kg/cm<sup>2</sup> で 2 時間循環通液して膜を洗浄した。比較のために低い pH で洗浄した結果を併せて示すが、pH が 9 以下では膜の透水速度は殆ど

第 3 表

	洗浄液 pH	透水量 (ℓ/㎡・時)		洗浄回復率 (%)
		洗浄前	洗浄後	
実施例 7	13.0	50	195	96.7
8	12.0	50	180	86.7
9	10.0	50	140	60.0
比較例 4	9.0	50	90	26.7
5	7.0	50	60	6.7

09

の透水量は殆ど回復しない。

## 実施例 15 ~ 20

前記実施例と同様にして透水量が低下したポリスルホン半透膜を小型のモジュールに取付け、第 5 表に示す界面活性剤と次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度 500 ppm）を含有する pH 12.5 の洗浄液により温度 60℃ で 2 時間循環通液して膜を洗浄した。比較例として界面活性剤を含有しない洗浄液で膜を洗浄した結果を併せて示す。

## 実施例 21 ~ 26

クラフトパルプのウォッシャー排液（OOD 90000 mg/ℓ、固形分 13%、pH 12.0）をポリスルホン膜を備えた 1/2 径管状膜モジュール（日東電気工業製 NTU-3020 P 18 B、膜面積 0.78 ㎡）により、運転圧力 8 kg/cm<sup>2</sup>、流速 3.2 m/秒、温度 50℃ の条件下で長時間、2 倍濃縮する処理を行なった。使用当初の膜の透水量は温度 25℃、圧力 2 kg/cm<sup>2</sup> の条件で水を供給したとき、250 ℓ/㎡・時であったが上記運転後には 60 ℓ/㎡・時に低下した。

07

回復しない。

## 実施例 10 ~ 14

前記実施例と同様に透水量の低下したポリスルホン半透膜を小型モジュールに取付け、第 4 表に示す濃度のネオゲン 80（第一工業製炭酸製アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム）と過酸化水素 2 重量%とを含有する pH 12.5 の洗浄液により、温度 60℃、圧力 2 kg/cm<sup>2</sup> で 2 時間循環通液して膜を洗浄した。比較のために界面活性剤を含有しない水溶液で膜を洗浄した結果を併せて示すが、膜

第 4 表

	界面活性剤濃度 (重量%)	透水量 (ℓ/㎡・時)		洗浄回復率 (%)
		洗浄前	洗浄後	
実施例 10	1.0	50	197	98.0
11	0.5	50	195	96.7
12	0.3	50	193	95.3
13	0.1	50	190	93.3
14	0.05	50	180	86.7
比較例 6	0	50	60	6.7

08

第 5 表

	界面活性剤	界面活性剤濃度 (重量%)	透水量 (ℓ/㎡・時)		洗浄回復率 (%)
			洗浄前	洗浄後	
実施例 15	アニオン	アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ <sup>1)</sup>	50	192	94.7
16	"	高級アルコール硫酸エステルソーダ <sup>2)</sup>	50	190	93.3
17	"	ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ソーダ <sup>3)</sup>	50	185	90.0
18	ノニオン	ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル <sup>4)</sup>	50	185	90.0
19	"	オリオキシエチレン/ニルフェニルエーテル <sup>5)</sup>	50	190	93.3
20	両性	アルキルベタイン <sup>6)</sup>	50	185	90.0
比較例 7	—	—	50	60	6.7

(注) 1) ライオン油脂製ライオン F-103、2) 第一工業炭酸製モノゲン、3) 花王石鹼製エマル ール 200、4) 同、エマルゲン 707、5) 同、エマルゲン 920、6) 同、アンヒトール 24 B

06

第 6 表

	金属イオン封鎖剤 (重量%)			ビルダー (重量%)	透水量 (ℓ/㎡・時)		洗浄回復率 (%)
	EDTA	トリポリリン酸ソーダ	オルトケイ酸ソーダ		洗浄前	洗浄後	
実施例 21	0.2			0.3	60	200	73.7
22		0.2		0.3	60	210	78.9
23			0.2	0.3	60	200	73.7
24	0.2				60	210	78.9
25		0.2			60	200	73.7
26			0.2	0.3	60	200	73.7

09

特開昭58-137487 (6)

ネオゲン R 0.3 重量%、有効塩素濃度 500 ppm の次亜塩素酸ナトリウム、及び第 6 表に示す金属イオン封鎖剤とビルダーを含有し、pH を 12.5 に調整した洗浄液により上記透水速度の低下した半透膜を 60℃ で 2 時間洗浄した。膜の洗浄回復率を第 6 表に示す。

特許出願人

日東電気工業株式会社

代理人

弁理士 牧 野 逸 郎



20



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**